

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 août 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/073314 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 63/02, C08J 3/24, C08G 59/50, D01F 8/10

PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000033

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 7 janvier 2005 (07.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0400266 13 janvier 2004 (13.01.2004) FR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BONNET,
Anthony [FR/FR]; 14, rue du Mont Rôti, F-27170 Beau-
mont Le Roger (FR). LOERCH, Elisabeth [FR/FR]; 9,
rue Tragin, F-27800 Brionne (FR). GERVAT, Laurent
[FR/FR]; 144, rue du Musée, F-40330 Brassempouy (FR).
CIPRIANI, Régis [FR/FR]; 1, rue de la Gendarmerie,
F-27180 Tournedos Bois Hubert (FR). BEAUME,
François [FR/FR]; 3, rue Léon Puel, F-27300 Bernay
(FR).

(74) Mandataire : NEEL, Henry; Arkema, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: REACTIVE THERMOSETTING SYSTEM WITH LONG STORAGE LIFE

(54) Titre : SYSTEME THERMODURCISSABLE REACTIF PRESENTANT UNE DUREE DE STOCKAGE IMPORTANTE

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing semifinished products, such as textiles or reactive foils for composites, from two formulations, namely (i) a formulation based on epoxide resin and a rheology control agent and (ii) a formulation based on a hardener and a rheology control agent. The aforementioned semifinished products are storage stable, but can react together owing to an increase in temperature in order to form the desired thermoset material.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé permettant de réaliser à partir de deux formulations l'une à base de résine époxyde et d'un agent de contrôle de la rhéologie, l'autre à base de durcisseur et d'un agent de contrôle de la rhéologie, des semi-produits tels que textiles ou films réactifs pour composites. Ces semi-produits sont stables lors du stockage mais ils peuvent réagir ensemble lors d'une montée en température pour former le matériau thermoset souhaité.

WO 2005/073314 A1

SYSTEME THERMODURCISSABLE REACTIF PRESENTANT UNE DUREE DE STOCKAGE IMPORTANTE

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux
5 thermodurs, particulièrement à un procédé d'obtention de tels matériaux. Elle
décrit plus particulièrement un procédé permettant de réaliser à partir de deux
formulations traitées séparément de semi-produits tels que textiles ou films
réactifs pour composites. Ces semi-produits sont stables lors du stockage mais
ils peuvent réagir ensemble lors d'une montée en température pour former le
10 matériau thermodur.

Un matériau thermodur est défini comme étant formé de chaînes
polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de
manière à former un réseau tridimensionnel. Les matériaux thermodurs peuvent
être obtenus par exemple par réaction d'une résine thermodurcissable telle
15 qu'un époxy avec un durcisseur de type amine. Les matériaux thermodurs
présentent de nombreuses propriétés intéressantes qui les font être utilisés
comme adhésifs structuraux ou comme matrice pour des matériaux composites
ou encore dans les applications de protection de composants électroniques.

La fibre de renfort, qui peut comporter plusieurs milliers de filaments
20 améliore les caractéristiques mécaniques de la structure composite. Elle peut
être composée de verre, de carbone, d'aramide ou de tous autres matériaux
organiques ou inorganiques apportant les caractéristiques recherchées.

Les matériaux époxy ont une densité de réticulation élevée, ce qui leur
assure une température de transition vitreuse (Tg) élevée et qui confère au
25 matériau d'excellentes propriétés thermomécaniques. Plus la densité de
réticulation est élevée, plus haute est la Tg du matériau et par conséquent
meilleures sont les propriétés thermomécaniques et plus haute est la
température limite d'utilisation du matériau.

Néanmoins leur manipulation reste délicate. Des solutions ont été proposées
30 pour faciliter leur mise en œuvre. Par exemple FR 2841252 propose une
solution basée sur l'utilisation d'un agent régulateur de rhéologie à base de
copolymère à blocs permettant ainsi l'obtention de films thermodurcissables.

Néanmoins ces matériaux nécessitent un stockage à froid pour éviter que la réaction ne se produise pendant l'étape de stockage.

La demanderesse vient de trouver que des formulations spécifiques à base de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie peuvent être transformés en objets où l'époxy et son durcisseur sont séparés mais suffisamment proches pour permettre leur réaction ultérieure lors de leur mise en œuvre tout en permettant auparavant une manipulation aisée et surtout une grande stabilité au stockage.

La solution proposée par la présente invention est basée sur le traitement simultané de deux formulations l'une à base d'une résine thermodurcissable par exemple constituée d'un prépolymère époxyde et d'un agent de contrôle de la rhéologie, l'autre à base de durcisseur et d'un agent de contrôle de la rhéologie.

Le traitement simultané permet l'obtention de semi-produits tels que textiles ou films réactifs pour composites. Ces semi-produits sont stables lors du stockage mais ils peuvent réagir lors d'une montée en température pour former le matériau thermodur souhaité.

Le premier objet de l'invention est un nouveau procédé de préparation de matériaux et d'objets thermodurs. Ce procédé peut être décrit par les étapes suivantes :

- a- Préparation d'une formulation (A) à base de prépolymères époxydes et d'agents régulateurs de rhéologie,
- b- Préparation d'une formulation (B) à base de durcisseur et d'agents régulateurs de rhéologie,
- c- Préparation de semi-produits par traitement simultané des formulations (A) et (B), en respectant si besoin est la stoechiométrie entre le prépolymère époxyde et le durcisseur, et incluant le cas échéant les fibres, mats, tissus ou tout autre matériau habituellement utilisé dans les matériaux composites,
- d- Réalisation des structures souhaitées avec le semi-produit obtenu en c selon des techniques habituelles de mise en œuvre

de semi-produits pour composites thermodurs, comme le drapage, le moulage ou la réalisation de systèmes sandwich.

5 Réaction de la formulation pour obtenir un matériau composite, selon les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux composites thermodurs par association des formulations, (A) et (B) par apport de température et éventuellement de pression, comme le formage à chaud.

La formulation (A) de l'invention comprend :

10 - de 1 à 90% en poids du poids total de la formulation d'un agent de contrôle de rhéologie (I) comprenant par exemple au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:

- 15 > chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
 - > M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable, par exemple un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
 - 20 > B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M.
 - > S est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc B.
- de 10 à 99% en poids du poids total de la formulation d'au moins une résine thermodurcissable (II).

25 Elle peut comprendre en outre de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau thermoplastique (III).

La formulation (B) comprend, en poids, de 1 à 90 % d'au moins un durcisseur et de 10 à 99 % d'au moins un agent régulateur de rhéologie (I) .

A et B ne contenant pas forcément le même agent régulateur de rhéologie.

30 Les formulations A et B de l'invention présentent un comportement thermoplastique et peuvent être mises en œuvre par les techniques habituelles de transformation de matériaux thermoplastiques mais ont la faculté de réagir ensemble pour former un matériau thermodur. Ces formulations peuvent

pendant la réaction se trouver dans un état parfaitement liquide ou caoutchouteux.

L'homme du métier sait fixer les quantités à utiliser de A et de B selon l'objet à préparer.

- 5 **S'agissant du matériau thermodur** il est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel.

A titre d'exemples on peut citer les résines époxy réticulées

- Le matériau thermodur provient avantageusement de la réaction d'une
10 résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur. Il est défini aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu lors de la réaction des ces résines époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des
15 résines et durcisseurs employés.

- On entend par résine époxy**, désignée ci-après par E, tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne toutes les résines époxy usuelles liquides à température ambiante (23°C) ou à température plus
20 élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-amino phénol, le
25 tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de tétraphényl éthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

- 30 On préfère les résines époxy possédant au moins 1,5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy

possédant au moins un cycle aromatique comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

S'agissant du durcisseur on peut citer :

- Les anhydrides d'acide, parmi lesquels l'anhydride succinique,
- 5 • Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino diphényl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- La dicyandiamide et ses dérivés.
- Les imidazoles
- 10 • Les acides polycarboxyliques
- Les polyphénols

On entend par agent de contrôle de rhéologie, un composé qui, mélangé avec le matériau thermodurcissable, permet à ce dernier de pouvoir être transformé par toutes les techniques de mise en œuvre des thermoplastiques tout en conservant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. Avantageusement, on choisira un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M ou M-B-M dans lesquels:

- chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
- 20 ➤ M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable. De préférence, M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 20% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend :
- 25 un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxirane des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatifs de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxirane, les fonctions amines, les fonctions carboxy. Le monomère réactif peut être l'acide (meth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres
- 30

monomères pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate de tertibutyle. Avantageusement M est constitué de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

- 5 ➤ B est un polymère incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M. Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C. Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles. Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (meth)acrylate d'alkyle, on obtient les Tg suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate:
- 10 l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-45°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-60°C), l'acrylate de n octyle (-62°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de B et M incompatibles.
- 15 De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4. B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,
- 20 ➤ S est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc B. La Tg ou la Tf de S est avantageusement supérieure à la Tg de B et à 23°C et de préférence supérieure à 50°C. A titre d'exemples de blocs S on peut citer ceux qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que
- 25
- 30

styrène, α -méthyl styrène, vinyltoluène, et ceux qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.

- Le copolymère S-B-M, B-M ou M-B-M a une masse molaire moyenne en
- 5 masse qui peut être comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol, de préférence comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol. Avantageusement, exprimée en fraction massique dont le total est 100%, sa composition sera :
- Pour M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.
- Pour B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.
- 10 Pour S : entre 10 et 88% et de préférence entre 15 et 85%.

Les copolymères blocs utilisés dans les matériaux de la présente invention peuvent être fabriqués par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

- 15 Avantageusement la proportion d'agent rhéologique est de 10 à 60% pour respectivement 90 à 40% de résine thermodule.

- Selon une forme préférée de l'invention** l'agent de contrôle de rhéologie comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B. Il comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc
- 20 S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

- S'agissant du dibloc S-B** les blocs S et B sont incompatibles et ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. Les blocs S et B peuvent être identiques ou différents des autres blocs S et B présents dans les autres copolymères
- 25 blocs du modifiant choc dans le matériau thermodur.

- Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en masse qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 5 et
- 30 60%.

De plus l'avantage de ces compositions est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. En effet les S-B-M sont en général

préparés à partir des S-B et la réaction conduit souvent à un mélange de S-B et S-B-M qu'on sépare ensuite pour disposer de S-B-M.

Selon une forme avantageuse une partie du S-B-M peut être remplacée par un dibloc S-B. Cette partie peut être jusqu'à 70% en poids du S-B-M.

5 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie du tribloc S-B-M par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ils peuvent être préparés par polymérisation anionique comme les di ou triblocs cités plus haut mais en utilisant un amorceur difonctionnel. La masse molaire moyenne en
10 S-B-M. La proportion des deux blocs M ensemble, des deux blocs B ou S ensemble est dans les mêmes intervalles que les proportions de S, B et M dans le tribloc S-B-M.

La formulation de l'invention peut être préparée par mélange du prépolymère époxyde et de l'agent régulateur de rhéologie (formule A) et du
15 durcisseur avec l'agent régulateur de rhéologie (formule B) par toutes les techniques de mélange conventionnelles. On pourra utiliser toutes les techniques thermoplastiques permettant de réaliser un mélange homogène entre les deux parties de la résine thermodurcissable et l'agent de contrôle telles que l'extrusion. Le matériau ainsi obtenu non réagi ou partiellement réagi
20 pourra ainsi se présenter sous la forme d'un matériau caoutchoutique manipulable. Les deux types de formules, formule A et formule B peuvent être coextrudées pour former un film non réagi thermoplastique et non réactif tant que les deux parties du film ne sont pas mélangées par un procédé de type compression à chaud.

25 Il est évident que cette invention peut être appliquée à une résine liquide réactive pouvant former après réaction un polymère linéaire ou branché présentant un comportement thermoplastique.

Les objets finis de l'invention peuvent être utilisés dans diverses applications, comme dans les domaines du sport, de l'industrie, de l'automobile,
30 de l'électronique, de l'aéronautique.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant dans la formulation les additifs habituels, tels que des thermoplastiques comme les

polyethersulfones, les polysulfones, les polyetherimides, les polyphénylènes éthers, des élastomères liquides ou des modifiant-chocs de type cœur-écorce.

Conditions de cuisson :

- 5 Ce sont les conditions habituelles.

[Exemples]

On a utilisé les produits suivants :

- 10 Résine époxy : il s'agit d'un éther diglycidique du Bisphénol A (**DGEBA**) de masse molaire 383 g/mol avec un nombre moyen de groupe hydroxyle pour un groupe époxy de $n = 0.075$, commercialisé par la société VANTICO sous la référence commerciale LY556.

- 15 Durcisseur : il s'agit d'un durcisseur **amine** qui est une diamine aromatique, la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) commercialisé par la société Lonza sous la référence commerciale LONZACURE M-DEA. Ce produit est caractérisé par un point de fusion compris entre 87°C et 90°C et une masse molaire de 310 g/mol.

- 20 **SBM1** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du polyméthacrylate de méthyle. SBM1 contient 12% en fraction massique de polystyrène, 10% en fraction massique de polybutadiène et 78% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en masse 6 000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 5 000 g/mol et d'un bloc 25 polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en masse 40 000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

- 30 **SBM2** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du polyméthacrylate de méthyle. SBM1 contient 13% en fraction massique de polystyrène, 11% en fraction massique de polybutadiène et 74% en masse de

polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en masse 10 400 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 8 800 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en masse 59 200 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C , l'autre de 95°C et la troisième de 130°C .

Conditions de cuisson :

Les mélanges sont cuits pendant 2 heures à 220°C .

Mesure de la température de relaxation mécanique principale, T_{α} par analyse thermomécanique :

La mesure de T_{α} a été réalisée par analyse mécanique dynamique sur les échantillons post-cuits à l'aide d'un appareil Rhéométrics (Rheometrics Solid Analyser RSAII). Les échantillons de forme parallélépipédiques ($1 \times 2,5 \times 34 \text{ mm}^3$) sont soumis à un balayage en température entre 50 et 250°C à une fréquence de traction de 1 Hz . La température de transition vitreuse est prise au maximum de $\tan \delta$.

Exemple 1 (selon l'invention)

Un SBM1 de M_n totale 51000 g/mole est mélangé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une biveuse corotative de la société WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM est de 40% . Le même SBM est mélangé avec la MDEA en utilisant la même biveuse corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM est de 40% . Les produits sont extrudés à partir de la formule A et de la formule B. Ces deux types de fils sont ensuite tissés en respectant un grammage permettant d'obtenir la stoechiométrie entre l'époxyde et l'amine. Le tissu est ensuite placé sous presse pendant 2 h à 200°C . Un matériau thermodurci est obtenu présentant une T_g de 165°C .

Exemple 2 (selon l'invention)

Un SBM2 de Mn totale 80 000 g/mole est mélangé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivia corotative de la société
5 WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM2 est de 40%. Le SBM1 de Mn totale 51 000 g/mole est mélangé avec la MDEA en utilisant la même bivia corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM1 est de 40%. Les produits sont extrudés à partir de la formule A et de la formule B. Ces deux types de fils sont ensuite tissés en respectant un grammage permettant
10 d'obtenir la stoechiométrie entre l'époxyde et l'amine. Le tissu est ensuite placé sous presse pendant 2 h à 200°C. Un matériau thermodurci est obtenu présentant une Tg de 164°C.

Exemple 3 (comparatif)

15

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM1 ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA de la société Lonza. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoechiométrie soit 41,53 gr de
20 DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Après compression le film obtenu est transparent et présente une épaisseur de 100 µm. Le film est manipulable à température ambiante. Après un stockage de 1 mois à température ambiante le film est devenu rigide et cassant et ne peut être manipulé facilement. Sa température de transition vitreuse est de 26°C.

25

Exemple 4 (selon l'invention)

Un SBM1 de Mn totale 51000 g/mole est mélangé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivia corotative de la société
30 WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM est de 40%. Le même SBM est mélangé avec la MDEA en utilisant la même bivia corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM est de 40%. Une coextrusion de la

formule A et de la formule B est réalisée sur une machine de coextrusion CAST de la société COLLIN. La largeur du film est de 200 mm et son épaisseur totale est de 100 μm . La couche A basée sur la formule A présente une épaisseur de 65 μm et la couche B basée sur la formule B présente une épaisseur de 35 μm .

- 5 Le film est coextrudé avec un film support polyéthylène pour éviter lors de l'enroulement que le film ne colle sur lui-même. Le film après un stockage d'un mois à température ambiante est toujours manipulable le niveau de réaction à l'interface est suffisamment faible pour que le film conserve son caractère thermoplastique. Le film de polyéthylène est enlevé sans aucune difficulté de la
- 10 structure A+B coextrudée. Cette structure est placée dans un moule et comprimée sous 50 kg/cm² pendant 4h à 220°C. Le matériau obtenu présente toutes les caractéristiques d'un matériau thermodur, il ne peut être dissout dans le toluène et présente une température de transition vitreuse de 170°C.

15 Exemple 5 (selon l'invention)

- Un SBM2 de Mn totale 80 000 g/mole est mélangé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivio corotative de la société WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM2 est de 40%. Le
- 20 SBM1 de Mn totale 51 000 g/mole est mélangé avec la MDEA en utilisant la même bivio corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM1 est de 40%. Une coextrusion de la formule A et de la formule B est réalisée sur une machine de coextrusion CAST de la société COLLIN. La largeur du film est de 200 mm et son épaisseur totale est de 100 μm . La couche A basée sur la
- 25 formule A présente une épaisseur de 65 μm et la couche B basée sur la formule B présente une épaisseur de 35 μm .

- Le film est coextrudé avec un film support polyéthylène pour éviter lors de l'enroulement que le film ne colle sur lui-même. Le film après un stockage d'un mois à température ambiante est toujours manipulable le niveau de réaction à
- 30 l'interface est suffisamment faible pour que le film conserve son caractère thermoplastique. Le film de polyéthylène est enlevé sans aucune difficulté de la structure A+B coextrudée. Cette structure est placée dans un moule et

comprimée sous 50 kg/cm² pendant 4h à 220°C. Le matériau obtenu présente toutes les caractéristiques d'un matériau thermodur, il ne peut être dissout dans le toluène et présente une température de transition vitreuse de 170°C.

5 Exemple 6 (comparatif)

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM1 ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA de la société Lonza. Le DGEBA ainsi que la

10 MDEA sont introduits dans le mélange à stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Après compression le film obtenu est transparent et présente une épaisseur de 100 µm. Le film est manipulable à température ambiante. Après un stockage de 1

15 mois à température ambiante le film est devenu rigide et cassant et ne peut être manipulé facilement. Sa température de transition vitreuse est de 26°C.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de matériaux et d'objets thermodurs suivant les étapes suivantes :

- 5 a- Préparation d'une formulation (A) comprenant, en poids, de 10 à 99% d'au moins un prépolymère époxyde et de 1 à 90 % d'au moins un agent régulateur de rhéologie (I),
- b- Préparation d'une formulation (B) comprenant, en poids, de 1 à 90 % au moins d'un durcisseur et de 10 à 99 % d'au moins un agent régulateur de rhéologie (I),
- 10 c- Préparation de semi-produits par un traitement simultané des formulations (A) et (B) selon la nature des matériaux et objets à préparer, en respectant si besoin est la stoechiométrie entre le prépolymère époxyde et le durcisseur, et incluant le cas échéant les fibres, mats, tissus ou tout autre matériau habituellement utilisé dans les matériaux composites,
- 15 d- Réalisation des structures souhaitées avec le semi-produit obtenu en c selon des techniques habituelles de mise en œuvre de semi-produits pour composites thermodurs, comme le drapage, le moulage, ou la réalisation de systèmes sandwich,
- 20 e- Réaction de la formulation pour obtenir un matériau composite, selon les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux composites thermodurs, comme le formage à chaud,
- A et B ne contenant pas nécessairement le même agent régulateur de rhéologie.
- 25 2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent régulateur de rhéologie est au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:
- chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une
- 30 liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,

- M est un polymère miscible avec le prépolymère époxyde, par exemple un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère comprenant au moins 20% en poids de méthacrylate de méthyle,
- B est incompatible avec le prépolymère époxyde et avec le bloc M.
- 5 ➤ S est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc B.
- 3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le bloc M est choisi parmi les polyméthacrylates de méthyle et les copolymères comprenant au moins 20% en poids de méthacrylate de méthyle.
- 4. Procédé suivant la revendication 3 caractérisé en ce que les blocs M des
10 copolymères à blocs sont constitués de PMMA syndiotactique à au moins 75%.
- 5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que les blocs M des copolymères à blocs comprennent en outre des monomères réactifs tels que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de
15 tertibutyle ou l'acide acrylique.
- 6. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la Tg des blocs B est inférieure à 0°C, et de préférence inférieure à -40°C.
- 7. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le bloc B est choisi parmi les poly(acrylate d'alkyle) tels que le polyacrylate de butyle, d'ethyle hexyle ou d'octyle et les polydiènes.
- 20 8. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que le bloc B est un polybutadiène, 1-4.
- 9. Procédé suivant la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce que les diènes du bloc B sont hydrogénés.
- 25 10. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que la Tg ou la Tf de S est supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.
- 11. Procédé suivant la revendication 10 caractérisé en ce que S est du polystyrène.
- 30 12. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 11 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en masse des copolymères à blocs peut être comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol.

13. Procédé suivant la revendication 12 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en masse des copolymères à blocs peut être comprise entre 20 000 g/mol et 200 000 g/mol.
- 5 14. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que ledit traitement simultané est un co-tissage.
15. Tissus et tricots préparés suivant le procédé de la revendication 14.
16. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que ledit traitement simultané est une co-extrusion.
- 10 17. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que ledit traitement est une imprégnation par un mélange de poudres.
18. Objets et matériaux thermodurs préparés suivant le procédé de la revendication 16 ou 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L63/02 C08J3/24 C08G59/50 D01F8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08J C08G D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 841 252 A (ATOFINA) 26 December 2003 (2003-12-26) cited in the application tout le document	1-18
A	US 4 393 195 A (GAKU ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12) tout le document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2005

Date of mailing of the international search report

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frison, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000033

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2841252	A	26-12-2003	FR	2841252 A1	26-12-2003
US 4393195	A	12-07-1983	JP	56026951 A	16-03-1981
			DE	3030111 A1	19-02-1981

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000033

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L63/02 C08J3/24 C08G59/50 D01F8/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08J C08G D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 841 252 A (ATOFINA) 26 décembre 2003 (2003-12-26) cité dans la demande tout le document	1-18
A	US 4 393 195 A (GAKU ET AL) 12 juillet 1983 (1983-07-12) tout le document	1-18

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Frison, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000033

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2841252	A	26-12-2003	FR	2841252 A1	26-12-2003
US 4393195	A	12-07-1983	JP	56026951 A	16-03-1981
			DE	3030111 A1	19-02-1981